Beitrag

zur

Darstellung organischer Basen.

Inaugural-Dissertation

der

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Dr. phil. Wilhelm Kern

aus Babenhausen.

Rostock.

Carl Boldt's Buchdruckerei.

1873.

Seinem lieben Vater

als ein geringes Zeichen von Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Die organischen Verbindungen des Stickstoffs gehören zu den wichtigsten und interessantesten der organischen Chemie. Mit ihrem Studium haben sich schon eine sehr große Anzahl von Chemikern, zum Theil Größen ersten Ranges, beschäftigt; nichtsdestoweniger ist unsere Kenntniß derselben, bei der Ausdehnung des Gebietes, eine sehr beschränkte.

Unter den Stickstoffverbindungen selbst nehmen die sogenannten Proteïnstoffe und Alkaloïde wohl die hervorragendste Stelle ein; die ersteren vorerst wohl noch mehr in physiologischer als in chemischer Hinsicht. Unsere Kenntniß des Chemismus der Proteïnstoffe erstreckt sich kaum über empirische Zusammensetzung und einige Zersetzungsproducte hinaus, während wir über die Functionen derselben im Organismus, der Kenntniß des Chemismus gegenüber, verhältnißmäßig gut unterrichtet sind.

Die Proteïnstoffe bilden die wesentlichste Grundlage des thierischen Organismus im Allgemeinen, die wesentlichen Bestandtheile des Fleisches und Blutes im Besonderen, unter ihrer Mitwirkung bilden sich alle Gewebe, und ihre Umsetzung und Erneuerung vermittelt die Bewegungsphänomene des animalischen Lebens. Die eigentliche Bildung von Proteïnstoffen aus einfacheren Körpern ist nur den Pflanzen eigen, die Thiere vermögen die in den Pflanzen im Voraus gebildeten Proteïnstoffe nur zu assimiliren, nie dieselben zu bilden.[1]) Proteïnstoffe künstlich darzustellen ist bis jetzt noch nicht gelungen, ebensowenig wie man sich über die Bildungsweise derselben in der Pflanze auch nur die geringste durch Thatsachen bewiesene Aufklärung zu geben im Stande wäre.

---

[1]) Auf dieser Verschiedenheit zwischen Thier und Pflanze ließe sich — bei Möglichkeit der Ausführung — vielleicht eine Methode zur Unterscheidung beider Klassen von Organismen entwerfen, deren Richtigkeit durch den Einwurf einer zu specifisch chemischen wohl nicht beeinträchtigt würde.

Wie die Bildung der Proteïnstoffe als höchste und letzte Stufe der progressiven Stoffmetamorphose betrachtet werden kann, — und diese Körper selbst wohl nicht als „Trümmer von Organen," wie dies in einem neueren Lehrbuche der organischen Chemie zu lesen — so kann die Bildung der Alkaloïde, wie auch mancher mit ihnen in gewissen Beziehungen stehenden Körpern z. B. der Fleischbasen, der Gallenfarbstoffe rc., wiederum als ein Product der regressiven Stoffmetamorphose betrachtet werden. Der scheinbare Widerspruch der in dem Vorkommen von Alkaloïden in Pflanzen gegen diese Annahme liegt, läßt sich dadurch aufheben, daß bei dem Auftreten von Alkaloïden die Pflanze schon im Begriff steht den Weg der regressiven Stoffmetamorphose zu beschreiten, beziehungsweise zum Theil schon beschritten hat. Je weiter nun diese Rückbildung vorgeschrittten ist, desto einfacher zusammengesetzte, dem Ammoniak in Bezug ihrer Eigenschaften immer ähnlicher werdende Alkaloïde treten als Producte der Zersetzung auf. Dieser Anschauungsweise entsprechend sind die in den lebenden Pflanzen vorkommenden Alkaloïde — mit zwei Ausnahmen — in Bezug auf ihre Zusammensetzung so complicirter Natur, daß es bis jetzt noch nicht möglich gewesen ist mehr über die Constitution dieser Körper zu sagen, als daß dieselben wahrscheinlich, wie die einfacher zusammengesetzten Alkaloïde von bekannter Constitution, nach Art des Ammoniaks, beziehungsweise des Ammoniums, zusammengesetzt sind. Die natürliche Bildung dieser einfacher zusammengesetzten Alkaloïde selbst, gehört der letzten Stufe der regressiven Stoffmetamorphose an. Dieselbe umfaßt diejenige Reihe von Zersetzungen, welche der Organismus nach dem Aufhören der Lebensthätigkeit erleidet, und welche man gewöhnlich mit dem Namen der Fäulniß, der Verwesung bezeichnet. Im Momente des Aufhörens der Lebensthätigkeit läßt sich der Organismus als eine Mischung einer außerordentlich großen Menge von Verbindungen der verschiedensten, sowohl physikalischen wie chemischen Eigenschaften auffassen. Er besteht alsdann aus starren elastisch festen, flüssigen und gasförmigen Körpern, die zum Theil sauer, meist alkalisch reagiren und von der verschiedensten qualitativen wie

quantitativen Zusammensetzung sind. Die starren Theile sind mehr anorganischer, die übrigen mehr organischer Natur; diese letzteren besonders enthalten, außer den dem betreffenden Organe eigenthümlichen Körpern, eine die größere oder geringere Festigkeit des betreffenden Organs bedingende Menge Wasser. Bei der Einwirkung einer solchen Menge von Körpern, man kann sagen Agentien, aufeinander, unter Mitwirkung von Licht und Wärme und dem gleichzeitig oxydirend wirkenden Einflusse der atmosphärischen Luft und bei Gegenwart von Wasser ist die Zahl der auftretenden Zersetzungsproducte eine außerordentlich große. Wie diese Zersetzungen vor sich gehen, darüber befinden wir uns noch vollständig im Dunkeln und wir müssen uns augenblicklich damit begnügen die Thatsachen zu registriren wie sie eben liegen. Auf eine Betrachtung der — theilweise schon wieder aufgegebenen — Ansichten über die Constitution der complicirter zusammengesetzten Alkaloïde hier einzugehen würde, ebenso wie ein Anführen einzelner Thatsachen aus der Masse des durchaus noch nicht gesichteten Materials, zu weit führen.

Die künstliche Darstellung von Alkaloïden, d. h. der einfacher zusammengesetzten, gelang bis jetzt auf folgende Weise:

1. Bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper.

Unverdorben[1]) stellte auf diese Weise das Anilin aus Indigo, Anderson[2]) aus Knochen dar; Limpricht[3]) erhielt aus Alanin, Vohl[4]) aus Torf Aethylamin.

2. Bei Fäulniß organischer stickstoffhaltiger Körper.

Aethylamin wurde auf diese Weise von Sullivau[5]) aus Weizenmehl, von Hesse[6]) aus Hefe dargestellt.

---

[1]) Poggendorf Annalen VIII. 397.

[2]) Annal. der Chemie u. Pharm. LXXXXIV. 358.

[3]) ebendaselbst CI. 295.

[4]) Dinglers polytech. Journal 152. 390.

[5]) Jahresbericht 1858. 230.

[6]) Journal f. pract. Chemie 71. 471.

3. Durch Einwirkung von kaustischem Kali auf stickstoffhaltige organische Körper.

Anilin wurde auf diese Weise aus Indigo von Fritzsche,[1]) aus Isatin von Hofmann[2]) dargestellt.

4. Durch Einwirkung von Kali auf cyansaure Aetherarten und aethylirte Harnstoffe.

Würtz[3]) und Habich und Limpricht[4]) erhielten auf diese Weise Aethylamine.

5. Durch Einwirkung von Halogenaethern auf Ammoniak.

Hofmann erhielt auf diese Weise Aethylamin[5]) und Methylamin,[6]) Cloez und Cannicaro,[7]) Geuther und Beilstein[8]) das Cyanamid.

6. Durch Einwirkung zusammengesetzter Aether auf Ammoniak.

Salpetersäure-Aethylaether,[9]) Phosphorsäure-Aethylaether[10]) Schwefeligsäure-Aethylaether[11]) geben auf diese Weise ein Aethylaminsalz. Bersteinsäureaether gibt Succinamid,[12]) Sebacylsäureaether gibt Sebamid,[13]) Salpetersäure-Methylaether gibt ein entsprechendes Methylaminsalz.[14])

7. Durch Einwirkungen von Ammoniumhalogenen auf Alcohole.

---

[1]) Journal f. pract. Chemie 20. 453.

[2]) Anal. d. Chem. u. Pharm. LIII. II.

[3]) ebendaselbst LXXI. 330.

[4]) ebendaselbst CV. 395.

[5]) ebendaselbst LXXIV. 117.

[6]) ebendaselbst LXXIX. 16.

[7]) ebendaselbst LXXVIII. 228.

[8]) ebendaselbst CVIII. 93.

[9]) Juncadella, Compt. rend. 48. 342. und Annalen der Chem. u. Pharm. CX. 264.

[10]) Clermont, Ann. ch. phys. (3) 44. 335.

[11]) Carey Lea, Sill. Ann. J. (2) 30. 401. und 32. 25., sowie Jahresbericht der Chemie 1861. 493.

[12]) Limpricht, dessen Lehrbuch der organischen Chemie S. 439.

[13]) ebendaselbst S. 440.

[14]) Juncadella, Annalen der Chem. u. Pharm. CX 254.

Berthelot stellte auf diese Weise Aethylamin dar.[1])

8. Durch Einwirkung reducirender Körper auf nitrirte Alcoholradicale.

Das Anilin wurde auf diese Weise aus Nitrobenzol dargestellt. Die Reduction wird hervorgebracht nach Zinin[2]) durch Schwefelammonium, nach Hofmann[3]) durch ein Gemisch von Alcohol und Chlorwasserstoffsäure, nach Bechamp[4]) durch Eisenfeile und Essigsäure, nach Wöhler[5]) durch eine Auflösung von arseniger Säure in Natronlauge. Mendius stellte durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf Acetonitril Aethylamin dar.[6])

9. Durch Einwirkung von Halogenaethern auf metallische Ammoniake.

Sonnenschein[7]) erhielt auf diese Weise verschiedene Aethylaminsalze.

Bei den unter drei und vier angeführten Zersetzungsweisen läßt sich noch die Frage aufwerfen, ob die Resultate der betreffenden Darstellungsweisen als Producte oder als Educte zu betrachten seien. Ersteres scheint wahrscheinlicher, denn nach den heute üblichen Begriffen von Product und Educt annehmen zu wollen, daß im Indigo oder im Isatin das Anilin, in den cyansauren Aethern oder den aethylirten Harnstoffen aethylirte Basen präexistirten, ist noch durch keine Thatsache bewiesen, und die Wissenschaft mit einer gewiß etwas gewagten Hypothese bereichern zu wollen ist, bei dem Reichthum derselben an vielleicht noch gewagteren, gewiß nicht nöthig.

Unsere Kenntniß von Bildungsweisen der Stickstoffbasen ist, wie die obigen Angaben beweisen, eine sehr ausgedehnte und sind sämmtliche Methoden der verschiedenen Darstellungsweisen nach den verschiedenen Richtungen hin mehrfachen

---

1) Annal. d. Chemie u. Pharm. LXXXIII. 109.
2) Journal f. pract. Chemie 27. 146.
3) Annal. d. Chem. u. Pharm. LV. 201.
4) ebendaselbst LXXXXII. 402.
5) ebendaselbst CII. 127.
6) Zeitschrift d. Chem. und Pharm. 1867. 506.
7) Annal. d. Chem. u. Pharm. CI. 20.

Prüfungen unterworfen worden. Eine einzige Ausnahme macht die von Sonnenschein angegebene Methode, obgleich dieselbe in Bezug auf interessante Zersetzungsproducte wohl hinter keiner der übrigen Darstellungsweisen zurückbleibt. Dieselbe lieferte nämlich neben Mono- Di- Triaethylamin und Tetraaethylammonium, noch einen höchst interessanten, bis dahin noch nicht bekannten Körper, den Sonnenschein Mercurotetraaethylammonium nennt. Derselbe kann als Tetraaethylammonium betrachtet werden, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Quecksilber ersetzt ist und welchem mithin die Formel

$$N \begin{cases} C_2\ H_5 \\ C_2\ H_5 \\ C_2\ H_5 \\ C_2\ H_4\ Hg \end{cases}$$

zukommt. Sonnenschein sagt in der betreffenden Abhandlung, daß er

„die Chlor- oder Jodverbindungen von Aethyl, Formyl, „Aetherin, Benzin und Naphtalin auf die verschiedenen „Stickstoffverbindungen von Natrium, Quecksilber, Platin „und Palladium"

einwirken lassen wolle. Er begann diese Untersuchungen mit der Einwirkung von Jodaethyl auf Quecksilberchloridamid ($N\ H_2\ Hg_2\ Cl$). Dieselbe endete mit dem schon angegebenen Resultate, und war mithin durch das Experiment bewiesen, daß durch die Einwirkung eines Halogenaethers auf metallisches Ammoniak eine organische Stickstoffbase entsteht.

Zur Bestätigung dieses Resultates einerseits und anderseits von dem Gedanken ausgehend, daß die ammoniakalischen Verbindungen der Platinmetalle sich möglicherweise weniger geneigt zeigen würden, Wasserstoff zu vertreten, sich an Stelle von Wasserstoff zu substituiren, die Zersetzung mithin eine einfachere wäre als dies bei obiger Arbeit der Fall war, und hierbei — womöglich — etwas zur Constitution dieser Metallbasen beitragen zu können,

hat sich der Verfasser auf Anregung des Herrn Professor Dr. Sonnenschein unterzogen. Wie weit es demselben gelungen

ist die sich gestellte Aufgabe zu lösen, sollen die folgenden Zeilen zeigen.

Das Palladium steht dem Quecksilber in Bezug auf seine Eigenschaften am nächsten und es bildet wie dieses Ammoniake in denen Wasserstoff durch Metall vertreten wird: Metallammoniake. Dieselben sind allgemein unter dem Namen Palladiumbasen, Palladamine, Palladammoniumverbindungen bekannt. Von den beiden bekannteren Palladiumbasen, dem Palladammonium und dem Ammonpalladammonium wählte der Verfasser, der einfacheren Darstellungsweise halber, das Chlorür des ersteren

$$\left.\begin{matrix} H_6 \\ Pd'' \end{matrix}\right\} N\ Cl_2,$$

und ließ derselbe auf beide Modificationen des Chlorürs, die gelbe und die rothe getrennt, Jodaethyl einwirken. Dies geschah in einer an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbade.

Bei der Schwierigkeit, hinreichendes Material zu einem ausreichenden Versuch zu beschaffen, gelang es dem Verfasser trotz längerer Bemühungen nicht, zu einem entscheidenden Resultate zu gelangen, jedoch glaubt derselbe nach den beobachteten Ergebnissen so viel sagen zu können, daß die Zersetzung keine einfache ist, d. h. daß neben aethylirten Basen auch solche mit substituirtem Palladium entstehen. Eine weitere Untersuchung dieses Gegenstandes wird seitens des Verfassers beabsichtigt.

Nachdem die Bemühungen des Verfassers, mit Hülfe einer Palladiumbase organische Stickstoffbasen darzustellen, aus dem angegebenen Grunde nicht zu Ende geführt worden waren, entschloß sich derselbe zu diesem Zwecke eine Platinbase in Anwendung zu bringen.

Die Platinbasen, mit deren Untersuchung sich hauptsächlich Magnus, Gros, Reiset, Peyronne, Raewsky und Gerhardt beschäftigt haben, sind den Palladiumbasen analog zusammengesetzte Metallammoniake, sie enthalten an Stelle von Wasserstoff theilweise Platin substituirt. Bei ihrer Entdeckung war kein deutlicher Zusammenhang unter ihnen zu unterscheiden und wurden daher die verschiedenen Salze nach ihren ver-

schiedenen Entdeckern benannt. Man unterschied

Gros'sche Platinbase,
Erste Reiset'sche Platinbase,
Zweite Reiset'sche Platinbase,
Erste Raewsky'sche Platinbase,
Zweite Raewsky'sche Platinbase,
Peyronne'sche Platinbase.

Anfangs beschränkte man sich darauf, die empirische Formel dieser Salze zu geben, versuchte jedoch sehr bald auch rationelle Formeln aufzusteilen. Diese letzteren hier alle aufzuführen, würde bei der Unwahrscheinlichkeit mancher derselben zu weit führen. Gerhardt versuchte zuerst sämmtliche Platinbasen in ein Schema zu bringen. Er betrachtete dieselben als Ammoniake, in denen Wasserstoff durch Platin vertreten ist, und zwar Platin in zwei polymeren Modificationen, als Platinosum (Pt) und als Platinicum (pt_2). Als ersteres (Pt) ist das Platin im Stande ein Atom Wasserstoff zu ersetzen, als letzteres (pt_2) deren zwei. Die aus dieser Anschauungsweise resultirenden Formeln und Nomenclatur ist folgende:

Platosamin $\left.\begin{matrix} H_2 \\ Pt \end{matrix}\right\} N$

Diplatosamin $\left.\begin{matrix} H_5 \\ Pt \end{matrix}\right\} N$

Platinamin $\left.\begin{matrix} H \\ pt_2 \end{matrix}\right\} N$

Diplatinamin $\left.\begin{matrix} H_4 \\ pt_2 \end{matrix}\right\} N$

Dagegen stellte Kolbe die Ansicht auf, daß die Platinbasen den correspondirenden Quecksilber-, Kupfer-, Palladiumbasen analog zusammengesetzt und darum als Ammoniumbasen zu betrachten seien. Dieser Anschauung entsprechend nahm Kolbe folgende Radicale an:

1. Platammonium $\left.\begin{matrix} Pt \\ H_3 \end{matrix}\right\} N$

als Abkömmling hiervon

Ammonplatammonium $\left.\begin{matrix} H_4N \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$

2. Oxyplatammonium $\left.\begin{matrix} Pt\,O \\ H_3 \end{matrix}\right\} N$

als Abkömmling hiervon

Ammonoxyplatammonium $\left.\begin{matrix} H_4 \\ Pt\,O \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$

3. Chlorplatammonium $\left.\begin{matrix} Pt\,Cl \\ H_3 \end{matrix}\right\} N$

als Abkömmling hiervon

Ammonchlorplatammonium $\left.\begin{matrix} H_4\,N \\ Pt\,Cl \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Die Lehrbücher der modernen Chemie — d. h. solche die die Platinbasen überhaupt abhandeln — haben beide Anschauungsweisen combinirt. Nach denselben sind die Platinbasen Ammoniumbasen, in denen — bei der Verdoppelung des Atomgewichtes des Platins — das Gerhardt'sche Platinosum als divalentes, das Gerhardt'sche Platinicum als tetravalentes Platin auftritt. Es ergeben sich hieraus folgende rationelle Formeln:

$\left.\begin{matrix} H_6 \\ Pt'' \end{matrix}\right\} N_2$ Platammonium.

(Radical der zweiten Reiset'schen Base, Gerhardts Platosamin.)

$\left.\begin{matrix} (N\,H_4)_2 \\ H_4 \\ Pt'' \end{matrix}\right\} N_2$ Ammonplatammonium.

(Radical der ersten Reiset'schen Base, Peyronne'schen Base, Gerhardts Diplatosamin.)

$\left.\begin{matrix} H_6 \\ Pt^{IV}O \end{matrix}\right\} N$ Oxyplatammonium.

(Radical der Gros'schen Base, der Raewsky'schen Basen, Gerhardts Platinamin.)

$$\left.\begin{array}{r}(NH_4)_2\\ H_4\\ Pt^{IV}O\end{array}\right\} N_2 \text{ Ammonoxyplatammonium.}$$

(Gerhardts Diplatinamin.)

Ueber die Richtigkeit dieser oder jener Anschauungsweise wird wohl noch lange gestritten werden, jedoch scheint die letztere, nach dem heutigen Stande der Wissenschaft, die am meisten wahrscheinliche zu sein, indem dieselbe neben möglichst einfacher graphischer Darstellungsweise, zugleich eine Erklärung der bei der Einwirkung von Agentien auf diese Basen stattfindenden Zersetzungen giebt.

Die Zahl der bekannten Platinbasen ist, wie die obigen Bemerkungen zeigen, eine ziemlich große. Bei der Wahl einer derselben, zum Zwecke der vorliegenden Arbeit, schien dem Verfasser neben leichter Darstellungsweise, auch eine möglichst große Zersetzbarkeit erwünscht. Diesen Anforderungen schien unter den Chlorverbindungen das Ammonchlorplatammonium, (das Chlorür der ersten Reiset'schen Base, der Peyronne'schen Basen, Gerhardts salzsaures Diplatosamin) am geeignetsten.

Man erhält das Ammonplatammoniumchlorid am leichtesten,[1]) wenn man Platinsalmiak so lange mit Ammoniak kocht, bis sich derselbe löst. Nach dem Entfernen einer kleinen Trübung durch Filtriren wird die Flüssigkeit mit Alcohol versetzt. Es scheidet sich hierbei ein weißer, sehr voluminöser, flockiger Niederschlag ab, der sich nach dem Auswaschen mit Alcohol, beim Trocknen in eine harzartige Masse verwandelt, die sich in Wasser leicht löst und beim Verdunsten aus demselben sich in kleinen farblosen Kryställchen abscheidet. Dieselben haben die Zusammensetzung:

$$\left.\begin{array}{r}(N\,H_4)_2\\ H_4\\ Pt''\end{array}\right\} N_2\ Cl_2$$

wie das Harz selbst.

---

[1]) Gerhardt u. Laurent, Ann. der Chemie u. Pharm. LXXIII. 223 und Compt. rend. 1849. 113.

Die Zersetzungsproducte, welche dieser Metallammoniak unter Einwirkung eines Alcohologenes liefert, kennen zu lernen, soll — soweit dies dem Verfasser bis jetzt möglich gewesen — der weitere Gegenstand dieser Abhandlung sein.

Einwirkung von Jodaethyl auf Ammonplatammonium-Chlorid.

Wird das auf die oben angegebene Weise dargestellte Ammonplatammoniumchlorid, nach Zusatz von etwas Wasser, mit einem Ueberschuß von Jodaethyl in einer an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbade erhitzt, so treten folgende Erscheinungen ein:

Das über dem Jodaethyl befindliche Wasser, welches das Platinsalz theils gelöst, theils suspendirt enthält, färbt sich unter gleichzeitiger Lösung des suspendirten Theils, zuerst gelb, dann roth. Die Farbe wird intensiver, so daß die Flüssigkeit bei gehöriger Concentration undurchsichtig und beinahe schwarz erscheint. Eine gleiche Farbenveränderung ist an dem unterhalb der wässerigen Flüssigkeit befindlichen Jodaethyl wahrzunehmen, welches letztere besonders zu Anfang der Einwirkung sehr lebhaft siedet, wie dies an der starken Entwickelung von Blasen zu erkennen ist. Diese Blasen condensiren sich in den kälteren Theilen der Röhre, das condensirte Jodaethyl sinkt in Tropfenform durch die wässerige Flüssigkeit und sammelt sich in dem unteren Theile der Röhre, um von da wieder in Dampfform durch die Lösung des Ammonplatammoniumchlorids hindurch zu streichen. Letzteres ist mithin in sehr vertheiltem Zustande einer anhaltenden Einwirkung von Jodaethyl ausgesetzt. Während diese Farbenveränderungen an den in der Röhre befindlichen Flüssigkeiten vor sich gehen, scheidet sich am unteren Ende der Röhre ein schwarzer, metallischglänzender Körper ab, der anscheinend amorph ist, allmählig heller wird und zuletzt gelbbraun erscheint. Nachdem die Abscheidung dieses Körpers stattgefunden hat und besonders während des Hellerwerdens desselben, färben sich beide Flüssigkeiten heller

und erscheinen dann je nach Concentration heller oder dunkler roth. Zur Beförderung der Zersetzung wurde die Röhre häufig umgeschüttelt.[1])

Nach ungefähr achttägiger Einwirkung scheiden sich beim Erkalten der Röhre aus der wässerigen Flüssigkeit weiße Krystallnadeln ab, die beim Wiedererwärmen wieder verschwinden und bei weiterer achttägiger Einwirkung nicht mehr erscheinen.

Nach einer Einwirkung von vierzehn Tagen bis drei Wochen war eine weitere Veränderung des Röhreninhalts nicht mehr bemerkbar, und wurde die Zersetzung alsdann als beendet angesehen.

Die Röhre enthält nun drei deutlich unterscheidbare Theile.

1. Eine specifisch leichtere, rothe, wässerige Flüssigkeit.

2. Eine specifisch schwerere, rothe Flüssigkeit von ölartiger Consistenz.

3. Die am Boden der Röhre befindlichen gelbbraunen Krystalle.

Beim Oeffnen der Röhre findet keine oder nur eine geringe Gasentwickelung statt. Der Inhalt verbreitet einen nicht unangenehmen aetherischen Geruch. Die geringe Menge beim Oeffnen entweichenden Gases brennt mit halbleuchtender Flamme, ohne Jod abzuscheiden. Dasselbe könnte diesem Verhalten nach als eine kleine Menge Aethylgas angesprochen werden.

Nach der mechanischen Trennung der drei in der Röhre befindlichen Körper wurden dieselben einzeln der näheren Untersuchung unterworfen.

---

[1]) Es sei hier bemerkt, daß dem das Umschütteln der Röhre, beziehungsweise Röhren, zeitweise besorgenden Diener während dieses Umschüttelns eine Röhre in der Hand platzte. Die Röhre, welche gleichmäßig zwei Millimeter stark war, wurde zu Tausenden von Splittern zertrümmert. Einer dieser letzteren traf das eine Auge des Umschüttelnden so unglücklich, daß derselbe wohl auf immer die Sehkraft dieses Auges verloren hat. Ein vermeintliches Beschädigtsein des zweiten Auges erwies sich, als nur von Röhreninhalt herrührend, glücklicherweise unrichtig.

I.

Die unter Zwei aufgeführte specifisch schwerere rothe Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, wurde aus dem Wasserbade destillirt. Es geht hierbei eine farblose, specifisch schwere Flüssigkeit über, die sich durch ihre äußeren Eigenschaften als Jodaethyl zu erkennen gibt. In der Retorte bleibt ein braunrother, harzartiger Rückstand. Die Menge dieses letzteren war jedoch bei den vom Verfasser zur Entwickelung angewandten Quantitäten zu gering, um für sich allein mit Erfolg weiter untersucht werden zu können. Bei der Löslichkeit dieses Rückstandes in Wasser und um Materialverlust möglichst zu vermeiden, schien es am gerathensten, denselben mit der unter Eins aufgeführten specifisch leichteren, rothen, wässerigen Flüssigkeit zu untersuchen.

Die specifisch leichtere, sauer reagirende Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, entwickelt höchst unangenehme zu Husten reizende Dämpfe. Auf einem mit Silberlösung befeuchteten Papierstreifen scheiden dieselben gelbes Jodsilber ab, unter gleichzeitiger geringer Reduction der Lösung zu metallischem Silber. Die Dämpfe bestehen im Wesentlichen aus Jodwasserstoffsäure und einer unbedeutenden Menge organischer Beimengungen. Es hinterbleibt eine krystallinische Masse von schwarzbrauner Farbe, mit einigen heller gefärbten Partikeln untermischt. Versucht man die letzte Menge der dieser Krystallmasse anhaftenden Feuchtigkeit durch Abdampfen zu entfernen, so tritt, je nach der angewandten Wärmemenge, eine mehr oder weniger lebhafte Entwickelung von Joddämpfen ein.

Der so durch Abdampfen der wässerigen Flüssigkeit erhaltene Körper zeigt folgendes Verhalten:

In einer Proberöhre auf offener Flamme erhitzt, entwickelt er neben Joddämpfen, ein weißes Sublimat, welches anscheinend aus Salmiak besteht und sich der Flamme näher ansetzt als die sich gleichzeitig bildenden schwarzen, ölartigen Tropfen, welche sich mehr von der Flamme entfernt an den Wandungen der Röhre condensiren. Diese Tropfen stärker erhitzt, verbreiten einen unangenehmen, zwiebelartigen Geruch und hinterlassen Kohle.

Die Lösung des Körpers im Wasser scheidet, wie die Original-Lösung, beim Kochen mit Salpetersäure Jod ab, welches mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt die bekannte Jodreaction zeigt.

Schwefelkohlenstoff ohne Säurezusatz mit der Flüssigkeit geschüttelt, wird nicht gefärbt.

Mit metallischem Quecksilber geschüttelt, tritt sofort Entfärbung ein.

Beim Behandeln mit Kali tritt sofort Entfärbung ein; ein mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteter Glasstab, mit den hierbei sich entwickelnden Dämpfen zusammengebracht, zeigt weiße Nebel; gleichzeitig entwickelt sich, besonders beim Erwärmen, ein unangenehmer, zwiebelartiger Geruch.

Das Verhalten berechtigte zu der Annahme, daß — wie dies die oben aufgestellte Hypothese verlangte — bei der Einwirkung eines Alcoholhalogens auf Metallammoniake in der That eine organische Stickstoffbase entstehe. Zur Bestätigung dieser Annahme, das heißt zum analytischen Nachweis des wirklichen Vorhandenseins einer organischen Stickstoffbase, wurde der folgende Weg eingeschlagen.

Die wässerige Lösung, welche außer der oben unter Eins aufgeführten Flüssigkeit, noch die unter Zwei aufgeführte specifisch schwerere Flüssigkeit außer Jodaethyl enthält, wurde mit einem Ueberschuß von frischgefälltem Silberoxyd versetzt, und mit demselben einige Zeit gelinde erwärmt. Es bildet sich sichtbar Jodsilber, dessen gelbe Farbe indeß durch den weiteren und überschüssigen Zusatz von Silberoxyd bald verdeckt wird. Die Flüssigkeit, welche bis dahin stark sauer reagirt hat, reagirt nunmehr stark alkalisch. Die entweichenden Dämpfe zeigen einen ammoniakalisch, zwiebelartigen Geruch, färben einen angefeuchteten Streifen rothen Lackmuspapiers vorübergehend blau und bilden, mit einem mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstabe zusammengebracht, weiße Nebel. Nachdem die Flüssigkeit von dem in derselben suspendirten Jodsilber und Silberoxyd durch Filtriren getrennt ist, wurde dieselbe mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Aus

dieser von dem sich abscheidenden Chlorsilber[1]) durch Filtriren getrennten Flüssigkeit, scheidet sich beim Abdampfen auf dem Wasserbade eine weiße Krystallmasse ab. Dieselbe besteht zum größten Theile aus federförmigen Krystallen, untermischt mit Würfeln und einer kleinen Menge einer ebenfalls weißen Masse, an welcher indeß deutliche Krystallformen nicht zu erkennen waren. Versuche, die federförmigen Krystalle von der übrigen Masse durch Behandeln mit Wasser, Alcohol, Aether oder mit Gemischen derselben zu trennen, lieferten keine befriedigenden Resultate. Es schien deßhalb eine Trennung der Platinsalze der verschiedenen Körper geeigneter. Zu diesem Zwecke wurde die Krystallmasse in möglichst wenig Wasser gelöst, mit einer concentrirten Auflösung von Platinchlorid versetzt, der entstandene Niederschlag auf ein Filtrum gebracht und das überschüssige Platinchlorid durch Aether haltenden Alcohol ausgewaschen. Der auf dem Filtrum zurückgebliebene Niederschlag wurde nunmehr in Wasser gelöst und die Lösung sehr langsam eingeengt. Es scheidet sich hierbei eine große Menge von orangegelben Octaedern ab, die bei recht langsamem Verdampfen von ausgezeichneter Schönheit erhalten wurden. Dieselben bestanden, wie dies die nachstehenden Analysen darthun, aus Platinsalmiak.

0,214 Grm. Platinsalz hinterließen 0,091 Grm. Platin
0,164 Grm. „ „ 0,071 Grm. „
0,640 Grm. „ „ 0,282 Grm. „

Die Formel des Platinsalmiak $\left.\begin{matrix} Pt \\ (NH_4)_2 \end{matrix}\right\} Cl_6$ verlangt

Berechnet	Gefunden I.	II.	III.
N_2 6,27	—	—	—
H_8 1,79	—	—	—
Pt 44,22	43,91	44,38	44,06
Cl_6 47,72	—	—	—

[1]) Das sich an dieser Stelle abscheidende Chlorsilber fiel meist als weißes Pulver nieder, ohne sich, wie dies gewöhnlich der Fall ist, flockig zusammenzuballen; letzteres geschah erst durch Säurezusatz, nachdem derselbe wieder in Ammoniak gelöst worden war.

Die Mutterlauge der Flüssigkeit, aus welcher der Platinsalmiak nunmehr ziemlich vollständig entfernt war, wurde sich selbst überlassen, beziehungsweise unter dem Exicator verdunstet. Es scheiden sich nach einiger Zeit große, morgenrothe, rhombische Krystalle ab, welche indeß stets noch mit einer kleinen Menge Platinsalmiak verunreinigt waren. Um bei der geringen Ausbeute[1]) an diesem Körper einen Materialverlust möglichst zu vermeiden, wurden die morgenrothen Krystalle nur mechanisch von den anhaftenden Platinsalmiakkrystallen getrennt und dann geglüht. Die erhaltenen Resultate sind folgende:

0,094 Grm. Platinsalz hinterließen 0,031 Grm. Platin
0,181 Grm. " " 0,060 Grm. "

Die Formel des Triaethylammoniumplatinchlorids, auf welches die äußeren Eigenschaften des erhaltenen Körpers hindeuteten, verlangt

$$\left\{ \left| N \left\{ \begin{matrix} Pt \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix} \right. \right|_2 \right\} Cl_6 \text{ oder } C_{12}H_{32}N_2Cl_2 + PtCl_4$$

Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
N_2 4,55	—	—
C_{12} 23,44	—	—
H_{32} 5,21	—	—
Pt 32,13	32,98	33,15
Cl_6 34,67	—	—

Die erhaltenen Resultate sind mithin, mit der Berechnung verglichen, etwas zu hoch ausgefallen; jedoch ist diese Differenz durch die schon angedeuteten Beimischungen von Platinsalmiak genügend aufgeklärt.[2]) Von einer Bestimmung der einzelnen

[1]) Die unten unter II. angeführte Menge Salz resultirte aus der durch Zersetzung von 30 Grm. metallischem Platin entsprechenden Menge Ammonplatammoniumchlorid.

[2]) Unter der Loupe waren, im Verhältniß des größeren oder kleineren Glührückstandes der betreffenden Proben, eine größere oder kleinere Menge von Platinsalmiakkrystallen deutlich zu erkennen.

Bestandtheile des Platinsalzes, welcher Bestimmung übrigens der Mangel an Material sehr hindernd entgegengetreten wäre, wurde in Rücksicht der äußeren Eigenschaften abgesehen.

Nachdem auf diese Weise die Anwesenheit einer Triaethylaminverbindung, in der, in der Röhre befindlich gewesenen Flüssigkeit nachgewiesen worden war, war die durch die Vorprobe schon bestätigte Annahme, daß durch die Einwirkung eines Alcoholhalogens auf Metallammoniake eine organische Stickstoffbase entstehe, thatsächlich bewiesen. Weitere Versuche sollen feststellen, ob bei der hier stattfindenden Zersetzung nicht, wie bei der von Sonnenschein[1]) veranlaßten Einwirkung von Jodaethyl auf weißen Praecipitat, sämmtliche vier aethylirte Basen zugleich entstehen.

II.

Die unter Drei aufgeführten gelbbraunen Krystalle zeigen sich unter dem Mikroscop als aus rhombischen Säulen mit spitzer Abstumpfung bestehend, untermischt mit einer kleinen Menge eines schwarzen amorphen Körpers. Letzterer gibt sich als Platinjodid zu erkennen.

Die gelbbraunen Krystalle selbst zeigen folgendes Verhalten:

Sie sind unlöslich in Wasser, Alcohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Petroleumaether, wie in Säuren, dagegen theilweise mit gelber Farbe löslich in Königswasser.

In einem an einem Ende zugeschmolzenen Proberöhrchen erhitzt, bildet sich neben Joddämpfen ein weißes, sich der Flamme zunächst ansetzendes Sublimat; in den kälteren Theilen der Röhre bildet sich ein aus schwarzen ölartigen Tropfen bestehendes Sublimat, welches bei stärkerem Erhitzen, unter Entwicklung von brenzlichen Producten und von Joddämpfen, Kohle hinterläßt. Wird das schwarze ölartige Sublimat mit Kali erwärmt, so wird es sofort entfärbt, zugleich zeigt sich ein schwach ammoniakalischer Geruch.

Mit Kali übergossen färben sich die Krystalle dunkler und es tritt ein schwacher Ammoniakgeruch auf.

---

[1]) Ann. der Chemie und Pharm. CI. 20.

Mit frisch gefälltem Silberoxyd zu einer gleichartigen Masse zerrieben und erwärmt zeigt sich unter deutlicher Jodsilberabscheidung ein schwach ammoniakalischer Geruch, ein angefeuchteter Streifen rothen Lackmuspapiers wird durch die entweichenden Dämpfe vorübergehend schwach gebläut; hingegen reagirt die über dem Jodsilber befindliche Flüssigkeit stark alkalisch, dieselbe färbt rothes Lackmuspapier dauernd blau und ist von bitterem Geschmack. Wird die Flüssigkeit von dem darin befindlichen Jodsilber und Silberoxyd durch Filtriren getrennt und dann auf dem Wasserbade abgedampft, so scheidet sich auf der Oberfläche derselben eine schwarze, metallglänzende Haut ab, die in dem Maaße als sie zu Boden sinkt die Flüssigkeit trübe erscheinen läßt. Nach dem vollständigen Abdampfen bleibt ein brauner harzartiger Körper zurück. Letzterer löst sich in kaltem wie in warmem Wasser mit gelblicher Farbe unter Zurücklassung des oben genannten metallisch glänzenden Rückstandes. Dieser Rückstand in der Röhre erhitzt, decrepitirt heftig, bildet sauer reagirende Dämpfe und hinterläßt Platin. Der harzartige Körper in der Proberöhre erhitzt, färbt sich dunkler, entwickelt weiße Dämpfe, die sich theilweise an den kälteren Theilen der Röhre condensiren, entwickelt einen zwiebelartigen Geruch und hinterläßt Platin. Versetzt man die Lösung des harzartigen Körpers mit Chlorwasserstoffsäure, so färbt sich dieselbe sofort dunkler gelb und es scheidet ein hell castanienbrauner Niederschlag ab Derselbe löst sich in vielem Wasser in der Kälte, in weniger Wasser schon in der Wärme. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Eindampfen das Salz in mikroskopischen Octaedern ab, die oft nach Art des Salmiaks perlschnurartig an einander gereiht sind. Beim Erhitzen in der Röhre entwickelt dieser Körper weiße Dämpfe, die sich theilweise in den kälteren Theilen der Röhre condensiren und neben sauren Dämpfen einen unangenehmen zwiebelartigen Geruch ausstoßen.

Sieht man von der unbedeutenden Ammoniakentwicklung, welche beim Behandeln der gelbbraunen Krystalle mit Kali eintrat, ab, so verhalten sich dieselben ganz analog dem von Sonnenschein[1])

---

[1]) Ann. der Chem. und Pharm. 101. 20.

dargestellten mussivgoldähnlichen Körper, welcher als eine Verbindung von einem Molekül Tetraethylammoniumjodid mit einem Molekül Mercurotetraethylammoniumjodid und mit sieben Molekülen Quecksilberjodid betrachtet werden kann.

Versuche, aus den gelbbraunen Krystallen das darin enthaltene Platin durch Schwefelwasserstoff zu entfernen, waren, trotz längerer Versuche durch Einleiten und Abdampfen mit Schwefelwasserstoff haltigem Wasser, erfolglos. Es mußte deßhalb zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile der Weg der organischen Elementaranalyse betreten werden. Die hierbei erhaltenen Resultate sind jedoch noch nicht endgültig festgestellt und muß deßhalb von einer Anführung derselben an dieser Stelle Abstand genommen werden. Eine weitere Untersuchung dieses Gegenstandes wird vom Verfasser auch noch fernerhin beabsichtigt und hofft derselbe diese Untersuchungen möglichst bald zu Ende führen zu können.